

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-342062

(43)Date of publication of application : 11.12.2001

(51)Int.Cl.

C04B 35/49  
F02M 51/06  
H01L 41/083  
H01L 41/09  
H01L 41/187

(21)Application number : 2000-161606

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 31.05.2000

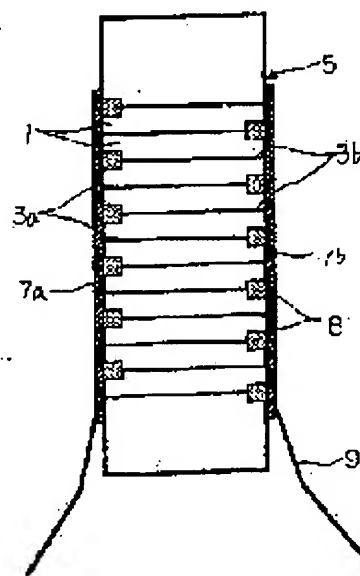
(72)Inventor : KAWAMOTO TOMOHIRO

(54) PIEZOELECTRIC CERAMIC, MULTILAYERED PIEZOELECTRIC ELEMENT AND INJECTOR

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a piezoelectric ceramic having a large piezo strain constant  $d$  and capable of being fired at a low temperature, and also provide a multilayered piezoelectric element and an injector large in displacement, exerting a large force and in which an Ag ratio in an inner electrode can be heightened.

**SOLUTION:** This piezoelectric ceramic comprises a perovskite-type complex oxide having  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  as a main component, and at least  $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  and  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  as sub-components. The complex oxide has a Zr/Ti ratio of 0.85-0.96, and the above sub-components are included in 10-20 mol%. The multilayered piezoelectric element comprises the above ceramic, and the injector is provided with the multilayered piezoelectric element.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-342062  
(P2001-342062A)

(43) 公開日 平成13年12月11日 (2001.12.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 4 B 35/49		C 0 4 B 35/49	L 3 G 0 6 6 Q 4 G 0 3 1 S N S
F 0 2 M 51/06		F 0 2 M 51/06	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-161606(P2000-161606)

(22) 出願日 平成12年5月31日 (2000.5.31)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地

(72) 発明者 川元 智裕

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

Fターム (参考) 3G066 AB02 CC06U CD18 CE27

4G031 AA07 AA11 AA12 AA14 AA22

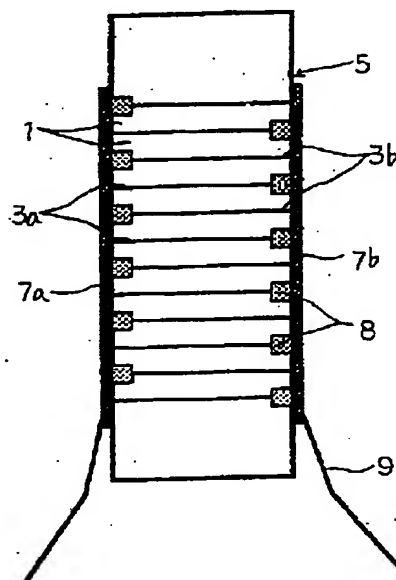
AA26 AA32 AA39 BA10 CA01

(54) 【発明の名称】 圧電磁器及び積層圧電素子並びに噴射装置

(57) 【要約】

【課題】 圧電歪み定数  $d_{33}$  が大きく、低温焼成できる圧電磁器、及び変位量が大きく、かつ発生力が大きく、内部電極中の Ag 比率を大きくすることができる積層圧電素子並びに噴射装置を提供する。

【解決手段】  $\text{PbZrO}_3$  -  $\text{PbTiO}_3$  を主成分とし、少なくとも  $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  及び  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  を副成分とするペロブスカイト型複合酸化物からなり、Zr/Ti 比が 0.85 ~ 0.96 を満足し、かつ、前記副成分を 10 ~ 20 モル% 含有するものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $PbZrO_3-PbTiO_3$  を主成分とし、少なくとも  $Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 、 $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、及び  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  を副成分とするペロブスカイト型複合酸化物からなり、 $Zr/Ti$  比が0.85~0.96を満足し、かつ、前記副成分を10~20モル%含有することを特徴とする圧電磁器。

【請求項2】 ペロブスカイト型複合酸化物のA/B比が、 $1 < A/B \leq 1.01$ であることを特徴とする請求項1記載の圧電磁器。

【請求項3】 ペロブスカイト型複合酸化物のAサイト中に、アルカリ土類元素を8モル%以下含有することを特徴とする請求項1又は2記載の圧電磁器。

【請求項4】 内部電極と圧電体層とを交互に積層してなる積層圧電素子であって、前記圧電体層が、請求項1乃至3のうちいずれかに記載の圧電磁器からなり、前記内部電極におけるAg量が、金属成分中90重量%以上であることを特徴とする積層圧電素子。

【請求項5】 噴射孔を有する収納容器と、該収納容器内に收容された請求項4記載の積層圧電素子と、該積層圧電素子の駆動により前記噴射孔から液体を噴出させるバルブとを具備してなることを特徴とする噴射装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は圧電磁器及び積層圧電素子並びに噴射装置に関するものであり、特に内部電極を有する同時焼成型の圧電トランス、インクジェット用プリンターヘッド、積層圧電アクチュエータ等に適する圧電磁器及び積層圧電素子並びに噴射装置に関するものである。

## 【0002】

【従来技術】 従来から、内部電極を有する同時焼成型の積層圧電素子としては、圧電トランス、インクジェット用プリンターヘッド、および同時焼成型積層圧電アクチュエータなどがある。

【0003】 ここで、同時焼成型積層圧電アクチュエータは、圧電体層と内部電極を交互に積層し、一体焼成および電氣的配線を行うことによって作製され、圧電現象を介して発生する変位量を利用するものである。内部電極の金属成分としてAg、Pd、Ptなどを含むものが使用されており、金属成分の比率は、融点の低いAgにPdやPtなどの貴金属を導入し、一体焼成時に内部電極が溶融する温度を高温側にシフトさせ、凝縮による電極の形成不良を回避できるように設定されている。

【0004】 通常、同時焼成型積層圧電アクチュエータでは、圧電磁器の焼結温度に合わせており、その焼成温度は1100℃以上となっている。そのため、内部電極を構成する金属成分中のAg比率は、電極の形成不良が発生しないよう金属成分中70重量%以下のものが使用

されている。

【0005】 一方、コスト低減の観点からは、Agの比率は大きい方が有利であることから、特開平11-217263号公報では、1000℃以下の低温で焼成可能で、製造コストを低減できる圧電磁器材料が開示されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特開平11-217263号公報に開示された圧電材料では、変位の目安となる圧電歪み定数 $d_{33}$ が400 pm/V未満であり、同時焼成型積層圧電アクチュエータとしては変位量が不十分であった。

【0007】 また、積層圧電アクチュエータではヤング率と発生力の間に正の相関関係があるため、圧電歪み定数 $d_{33}$ が小さい場合、発生力を大きくするために $Zr/Ti$ 比を調整してヤング率を大きくすることが考えられるが、この場合には、更に圧電歪み定数 $d_{33}$ が低下し、積層圧電アクチュエータの変位が更に低下するという問題があった。

【0008】 また、通常の圧電磁器では焼成温度が1100~1300℃程度であり、内部電極を構成する金属成分中のAg比率を70重量%より大きくした場合、先に述べたように、内部電極が焼成の昇温過程で溶融し、降温過程で凝縮することによって電極の形成不良が発生してしまうといった問題があった。

【0009】 本発明は、圧電歪み定数 $d_{33}$ が大きく、低温焼成できる圧電磁器、及び変位量が大きく、かつヤング率が大きく、内部電極中のAg比率を大きくすることができる積層圧電素子並びに噴射装置を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明の圧電磁器は、 $PbZrO_3-PbTiO_3$  を主成分とし、少なくとも  $Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 、 $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、及び  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  を副成分とするペロブスカイト型複合酸化物からなり、 $Zr/Ti$  比が0.85~0.96を満足し、かつ、前記副成分を10~20モル%含有するものである。

【0011】 本発明の圧電磁器は、 $PbZrO_3-PbTiO_3$  を主成分とし、少なくとも  $Pb(Yb_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ 、 $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 、及び  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  を副成分とするペロブスカイト型複合酸化物からなるため、キュリー温度を高く維持しつつ圧電歪み定数 $d_{33}$ を大きくできるとともに、焼成温度を低下させることができ、さらに積層圧電素子の発生力を大きくするために、 $Zr/Ti$ 比を0.85~0.96の範囲で変化させヤング率を大きくしても、600 pm/V以上の圧電歪み定数 $d_{33}$ を確保できる。

【0012】 また、副成分の含有量を、全量中10~20モル%とすることにより、さらに圧電磁器の圧電歪み

定数 $d_{33}$ を向上させ、また高いキュリー温度を確保できる。

【0013】また、ペロブスカイト型複合酸化物のA/B比は $1 < A/B \leq 1.01$ であることが望ましい。例えば、Pb量を過剰として、 $A/B$ 比を $1 < A/B \leq 1.01$ に制御することができ、 $1000^{\circ}\text{C}$ 以下の焼成温度で磁器の緻密化を十分に進めることができ、内部電極を構成する金属成分中のAg比率を90重量%以上とした場合でも、電極の形成不良が発生せず、内部電極のコストを大きく低減することができる。

【0014】さらに、ペロブスカイト型複合酸化物のAサイト中に、アルカリ土類元素を8モル%以下含有することが望ましい。これにより、圧電磁器の圧電歪み定数 $d_{33}$ をさらに向上できる。

【0015】また、本発明の積層圧電素子は、内部電極と圧電体層とを交互に積層してなる積層圧電素子であって、前記圧電体層が、上記圧電磁器からなり、前記内部電極におけるAg量が、金属成分中90重量%以上であることを特徴とする。

【0016】このような積層圧電素子では、圧電磁器が上記したように、キュリー温度を高く維持しつつ圧電歪み定数 $d_{33}$ を大きくでき、焼成温度を低下させることができ、さらにZr/Ti比を0.85~0.96の範囲で変化させヤング率を大きくしても、 $600\text{ p m/V}$ 以上の圧電歪み定数 $d_{33}$ を確保できるため、内部電極におけるAg量を金属成分中90重量%以上とでき、安価に製造できるとともに、変位量及び発生力を大きくすることができる。

【0017】本発明の噴射装置は、噴射孔を有する収納容器と、該収納容器内に収容された上記した積層圧電素子と、該積層圧電素子の駆動により前記噴射孔から液体を噴出させるバルブとを具備してなるものである。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の圧電アクチュエータからなる積層圧電素子は、図1に示すように、圧電磁器1と内部電極3a、3bを交互に積層して積層圧電素子5が形成されており、この積層圧電素子5の外面には、内部電極3a、3bを交互に接続する一対の外部電極7a、7bが形成されている。

【0019】外部電極7a、7bと接続されない内部電極3b、3aの端部には凹溝が形成されており、この凹溝内に絶縁体8を充填することにより、外部電極7a、7bと内部電極3b、3aとが絶縁されている。外部電極7a、7bにはそれぞれリード線9が接続されている。

【0020】そして、本発明では、内部電極3a、3bの金属成分中、Agを90重量%以上含有するものであり、このようにAgを90重量%以上含有しているため、積層型圧電素子5自体は $1000^{\circ}\text{C}$ 以下で焼成されている。

【0021】また、圧電磁器1は、ペロブスカイト型複合酸化物を主成分とし、Aサイト構成元素としてPbを含有し、かつ、Bサイト構成元素として、Zr、Ti、Yb、Nb、Co及びZnを含有するものである。

【0022】具体的には、圧電磁器1は、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ からなる主成分と、 $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ と、 $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ と、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ を副成分としているもので、これらが固溶して圧電磁器1が形成される。

【0023】ペロブスカイト型複合酸化物で広く用いられている $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ （以下、PZTと記する場合もある）を主成分とし、副成分として、 $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ および $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ を固溶させることにより、圧電歪み定数 $d_{33}$ を高めることができ、しかもキュリー温度を高く維持することができる。また、併せて $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ を固溶させることにより、 $1000^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で焼成が可能となる。副成分を個々に添加しても、キュリー温度、圧電歪み定数 $d_{33}$ および焼成温度を十分に改善できないが、上記のように、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ に少なくとも特定の3種のペロブスカイト型複合酸化物を固溶させることにより、これらの特性を同時に改善できる。

【0024】尚、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ は、 $\text{PbZrO}_3$ と $\text{PbTiO}_3$ との固溶体であり、 $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ および $(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ で置換するとともに、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ で置換することで、高いキュリー温度で、大きな圧電歪定数を有し、低温焼成を実現できる。

【0025】特に、上記副成分の含有量は全量中10~20モル%であることが望ましい。これは、この範囲ならば、圧電歪定数 $d_{33}$ を著しく向上できるとともに、キュリー温度を高く維持できるからである。逆に、副成分の含有量が全量中10モル%未満では、圧電歪定数 $d_{33}$ が小さく、20モル%より多いとPZTの割合が少なくなり、PZT自体の有する高いキュリー温度が低下してしまうからである。副成分の含有量は、高いキュリー温度と大きな圧電歪定数を同時に達成するという点から、全量中15~20モル%であることが特に望ましい。

【0026】圧電磁器1は、全量中、 $\text{Pb}(\text{Yb}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ を3~8モル%、 $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ を3~6モル%、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ を3~9モル%が含有することが好適である。

【0027】そして、本発明の圧電磁器では、ペロブスカイト型複合酸化物のZr/Ti比が0.85~0.96を満足することが必要である。この範囲でZr/Ti比を変化させることにより、アクチュエータのヤング率を30GPa以上と大きくでき、発生力が大きく、しかも圧電歪定数 $d_{33}$ の大きな積層圧電素子を得ることができる。

【0028】一方、ペロブスカイト型複合酸化物のZr

／Ti比が0.85よりも小さい場合には十分な圧電歪定数 $d_{33}$ を得ることができず、また、0.96よりも大きい場合、ヤング率が低下するからである。

【0029】また、ペロブスカイト型複合酸化物のA／B比が、 $1 < A/B \leq 1.01$ であることが望ましい。例えば、Pb量を過剰として、A／B比を $1 < A/B \leq 1.01$ に制御することができ、1000℃以下の焼成温度で磁器の緻密化を十分に進めることができ、内部電極を構成する金属成分中のAg比率を90重量%以上とした場合でも、電極の形成不良が発生せず、内部電極のコストを大きく低減することができる。

【0030】一方、A／B比が1以下である場合には、焼成温度が高くなったり、或いは圧電歪定数 $d_{33}$ が低下するからであり、1.01よりも大きい場合には、圧電歪定数 $d_{33}$ の低下が大きくなるからである。ペロブスカイト型複合酸化物のA／B比は、1.005であることが望ましい。

【0031】さらに、本発明では、圧電磁器1を構成するペロブスカイト型酸化物のAサイト構成元素として、圧電磁器の圧電歪定数を高めるため、さらにアルカリ土類元素をAサイト中8モル%以下で含有することが望ましい。アルカリ土類元素としてはCa、Sr、Ba等があるが、このうちでも、AサイトのPbの一部を置換する元素としては、特にBaが望ましい。

【0032】即ち、圧電歪定数 $d_{33}$ は、電気機械結合係数 $K_{33}$ と誘電率 $\epsilon_{33}$ およびコンプライアンス $S_{33}^E$ により、 $d_{33} = K_{33} \cdot (\epsilon_{33} \cdot S_{33}^E)^{1/2}$ と表されるが、Aサイトにアルカリ土類元素を含有させると、誘電率 $\epsilon_{33}$ を高める効果が大きいから、その結果圧電歪定数 $d_{33}$ を大きくすることができるからである。一方で、Aサイトにアルカリ土類元素量が、8モル%を超える割合で含有させるとキュリー温度が低下する傾向がある。

【0033】圧電歪定数 $d_{33}$ を向上し、キュリー温度の低下を防止するという点から、アルカリ土類元素は、Aサイト中4モル%以下で含有することが望ましい。

【0034】さらにまた、PZTのBサイトの一部をNbで1モル%以下置換すると、電気機械結合係数 $K_{33}$ を大きくし、その結果圧電歪定数 $d_{33}$ を大きくすることができるため望ましい。しかし、Bサイト中のNb置換量が1モル%を超える割合で含有させるとその効果が低下し、電気機械結合係数 $K_{33}$ が低下する傾向にある。

【0035】副成分であるPb( $Zn_{1/3}Nb_{2/3}$ )O<sub>3</sub>の少なくとも一部をPb( $Zn_{1/3}W_{1/3}$ )O<sub>3</sub>や、Pb( $Fe_{1/3}W_{1/3}$ )O<sub>3</sub>で置換すると、焼成温度を低下させる効果が著しくなるため望ましい。

【0036】本発明では、特に、圧電磁器が、Pb( $Zr, Ti$ )O<sub>3</sub>からなる主成分に対して、副成分としてPb( $Yb_{1/2}Nb_{1/2}$ )O<sub>3</sub>と、Pb( $Co_{1/3}Nb_{2/3}$ )O<sub>3</sub>と、Pb( $Zn_{1/3}Nb_{2/3}$ )O<sub>3</sub>とを固溶してなるとともに、AサイトのPbの一部をBaで8モル

%以下置換し、かつ、Bサイトの一部をNbで1モル%以下置換することが望ましい。

【0037】尚、副成分についてはPb( $Yb_{1/2}Nb_{1/2}$ )O<sub>3</sub>、Pb( $Co_{1/3}Nb_{2/3}$ )O<sub>3</sub>、Pb( $Zn_{1/3}Nb_{2/3}$ )O<sub>3</sub>以外のPb系ペロブスカイト型複合酸化物、例えばPb( $Zn_{1/3}Sb_{2/3}$ )O<sub>3</sub>、Pb( $Fe_{1/3}W_{1/3}$ )O<sub>3</sub>を固溶しても良い。

【0038】特に、本発明の圧電磁器は以下のような組成の場合に、1000℃以下の低い焼成温度が可能となり、かつキュリー温度と圧電歪定数を顕著に高めることができ、Zr／Ti比を変化させヤング率を大きくしても、高い圧電歪み定数 $d_{33}$ を確保でき、積層圧電素子の発生力を大きくできる。

【0039】全体組成として、 $Pb_{1-x}Ba_x(Yb_{1/2}Nb_{1/2})_b(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_c(Co_{1/3}Nb_{2/3})_dNb_b(Zr_xTi_{1-x})_{1-b-c-d}O_3$ で表わした時、前記a、b、c、d、e、xおよびyが、 $1 < a \leq 1.01$ 、 $0.03 \leq b \leq 0.08$ 、 $0.03 \leq c \leq 0.09$ 、 $0.03 \leq d \leq 0.06$ 、 $0.10 \leq b+c+d \leq 0.2$ 、 $0.85 \leq e/(1-e) \leq 0.96$ 、 $x \leq 0.08$ 、 $y \leq 0.01$ を満足する場合。尚、ここで、A／B比はaとなり、Zr／Ti比は $e/(1-e)$ となり、 $b+c+d$ が副成分量となる。

【0040】以上のような積層圧電素子は、以下のプロセスにより製造される。まず、原料粉末として高純度のPbO、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZnO、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびCo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの各原料粉末を所定量秤量し、ボールミル等で10～24時間湿式混合し、次いで、この混合物を脱水、乾燥した後、700～900℃で1～3時間仮焼し、当該仮焼物を再びボールミル等で粒度分布がD<sub>50</sub>で $0.5 \pm 0.2 \mu m$ 、D<sub>90</sub>で $0.8 \mu m$ 未満となるように湿式粉碎する。このような微粉を用いることにより、さらに低温焼成できる。得られた粉碎原料と有機高分子からなるバインダーと、可塑剤とを混合したスラリーを作製し、スリップキャスト法によりセラミックグリーンシートを作製する。

【0041】このグリーンシートの片面に、Ag／貴金属(Pd、Ptなど)の重量比率が90／10以上となる導電性ペーストを内部電極3a、3bとしてスクリーン印刷法により印刷する。この導電性ペーストを乾燥させた後、導電性ペーストが塗布された複数のグリーンシートを所定の枚数だけ積層し、この積層体の積層方向の両端部に、導電性ペーストが塗布されていないグリーンシートを積層する。

【0042】次に、この積層体を50～200℃で加熱を行いながら加圧を行い、積層体を一体化する。一体化された積層体は所定の大きさに切断された後、400～800℃で5～40時間、脱バインダーが行われ、950～1000℃で2～5時間で本焼成が行われ、アクチュエータ本体となる積層焼結体を得る。このアクチュエー

タ本体の側面には、内部電極3 a、3 bの端部が露出している。

【0043】その後、該アクチュエータ本体の2つの側面において、内部電極3 a、3 b端部を含む圧電磁器1の端部に該2側面において互い違いになるように、1層おきに深さ50～500 μm、積層方向の幅50～300 μmの溝を形成し、該溝部にシリコンゴム等の絶縁体8を充填する。以上のように、内部電極3 a、3 bは互い違いに1層おきに絶縁され、交互に同一の外部電極7 a、7 bに接続される。

【0044】この後、正極用外部電極、負極用外部電極にリード線9を接続し、アクチュエータの外周面にディッピング等の方法により、シリコンゴムを被覆した後、0.1～3 kVの分極電圧を印加し、アクチュエータ全体を分極処理することで、最終的な積層圧電アクチュエータを得る。

【0045】なお、本発明の積層圧電素子は、四角柱、六角柱、円柱等、どのような柱体であっても構わないが、切断の容易性から四角柱状が望ましい。

【0046】本発明の積層圧電素子では、圧電磁器における径方向の電気機械結合係数 $K_r$ も大きくすることができ、フィルタや圧電ブザーなどにも使用することができる。なお、本発明における圧電磁器はペロブスカイト型結晶を主結晶相とするものであるが、粒界に他の結晶相としてパイロクロア相等が少々存在していてもよい。また、Al、S、Cl、Eu、Y、K、P、Cu、Mg、Si等が不可避不純物として混入する場合もあるが、特性上は何ら問題はない。

【0047】図2は、本発明の噴射装置を示すもので、図において符号51は収納容器を示している。この収納容器51の一端には噴射孔53が設けられ、また収納容器51内には、噴射孔53を開閉することができるニードルバルブ55が收容されている。

【0048】噴射孔53には燃料通路57が連通可能に設けられ、この燃料通路57は外部の燃料供給源に連結され、燃料通路57に常時一定の高圧で燃料が供給されている。従って、ニードルバルブ55が噴射孔53を開放すると、燃料通路57に供給されていた燃料が一定の高圧で内燃機関の図示しない燃料室内に噴出されるように形成されている。

【0049】また、ニードルバルブ55の上端部は直径が大きくなっており、収納容器51に形成されたシリンダ59と摺動可能なピストン61となっている。そして、収納容器51内には、上記した圧電アクチュエータ63が収納されている。

【0050】このような噴射装置では、圧電アクチュエータ63が電圧を印加されて伸長すると、ピストン61が押圧され、ニードルバルブ55が噴射孔53を閉塞し、燃料の供給が停止される。また、電圧の印加が停止されると圧電アクチュエータ63が収縮し、バネ65が

ピストン61を押し返し、噴射孔53が燃料通路57と連通して燃料の噴射が行われるようになっている。

【0051】

【実施例】以下、本発明を次の実施例で説明する。原料粉末として高純度の $PbO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $BaCO_3$ 、 $ZnO$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Yb_2O_3$ 、および $Co_2O_3$ の各原料粉末を、焼結体が、 $Pb_{1-x}Ba_x(Yb_{1/2}Nb_{1/2})_y(Zn_{1/3}Nb_{2/3})_c(Co_{1/3}Nb_{2/3})_dNb_v(Zr,Ti)_{1-y-c-d-v}O_3$ で表わされる組成となるように(表1では、x、y、a、b、c、dおよびeは、上記組成式で与えられる原子比を百分率換算したものである)所定量秤量し、ボールミルで20時間湿式混合した。次いで、この混合物を脱水、乾燥した後、700～900℃で2時間仮焼し、当該仮焼物を再びボールミルで湿式粉碎した。

【0052】得られた粉碎原料と、有機高分子からなるバインダーと、可塑剤とを混合したスラリーを作製し、スリップキャスト法により、厚み150 μmのセラミックグリーンシートを作製した。

【0053】このグリーンシートの片面に、Agが90重量%、Pdが10重量%の比率からなる導電性ペーストを、5 μmの厚みにスクリーン印刷し、乾燥させた後、導電性ペーストが塗布されたグリーンシートを200枚積層し、この積層体の積層方向の両端面に、導電性ペーストが塗布されていないグリーンシートを10枚積層した。

【0054】次に、この積層体を100℃で加熱を行いながら加圧を行い、積層体を一体にし、縦10 mm×横10 mmの大きさに切断した後、800℃で10時間の脱バインダを行い、表1に示す温度で2時間で焼成し、この積層圧電素子の2つの側面において、内部電極端部を含む圧電磁器の端部に該2側面において互い違いになるように、1層おきに深さ100 μm、積層方向の幅50 μmの溝を形成し、該溝部に絶縁体としてシリコンゴムを充填した。

【0055】この後、絶縁されていない内部電極の他方の端面に外部電極として熱硬化性導電体を帯状に形成し、200℃の熱処理を行った。この後、正極用外部電極、負極用外部電極にリード線を接続し、アクチュエータの外周面にディッピングにより、シリコンゴムを被覆した後、1 kVの分極電圧を印加し、全体を分極処理して、図1に示す本発明の積層型圧電素子を得た。

【0056】得られた積層圧電素子について、変位量とキュリー温度を測定した。変位量の測定は、上面にアルミニウム箔を張り付けた試料を防振台上に固定し、0～200 Vの電圧を試料に印加し、レーザー変位計により、素子の中心部及び周囲部3箇所測定した値の平均値で評価した。

【0057】圧電歪定数 $d_{33}$ は、積層数 $n=200$ と、変位量 $\Delta L$ および印加電圧 $V=200$  Vを用い、 $d_{33} =$

10

20

30

40

50

$\Delta L / (n \times V)$  の式にて求めた。キュリー温度 ( $T_c$ ) の算出は、静電容量の温度依存性をマルチメーターで測定し、最大値を示す温度をキュリー温度とした。また、密度については、アクチュエータの不活性部分を切り出してアルキメデス法により測定した。ヤング率の評\*

\* 価はアクチュエータに200V電圧を印可した状態で加重変位特性より求めた。その結果を表1に記載した。

【0058】

【表1】

試料No.	x	y	A/B比	b	c	d	total	n	Zr/Ti比	焼成温度	$T_c$	$d_{33}$	変位量	ヤング率
	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	mol%	%		°C	(°C)	(pm/V)	$\mu m$	GPa
*1	4.0	0.0	100.0	2.0	2.0	1.0	5.0	45.0	0.82	1000	335	860	10	40
2	5.0	0.0	100.0	3.0	4.0	3.0	10.0	48.0	0.82	1000	305	805	24	40
3	5.0	0.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	0.82	1000	280	800	32	40
4	5.0	0.0	100.0	6.0	8.0	6.0	20.0	48.0	0.82	975	270	820	33	40
*5	5.0	0.0	100.0	6.0	8.0	8.0	22.0	48.0	0.82	975	240	780	32	40
6	5.0	1.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	0.82	1000	275	835	33	35
7	5.0	1.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	0.82	975	265	807	38	35
8	5.0	1.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	0.82	975	250	780	32	35
9	5.0	1.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	0.82	1000	285	830	38	35
10	5.0	1.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	0.82	1000	275	810	35	35
11	5.0	1.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	0.82	1000	270	800	30	35
12	5.0	1.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	0.82	1000	315	840	28	35
13	5.0	1.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	0.82	1000	310	875	27	35
14	5.0	1.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	0.82	1000	300	750	30	35
15	5.0	1.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	0.82	975	275	810	38	35
16	5.0	1.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	0.82	975	265	800	38	35
17	5.0	1.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	0.82	975	315	810	32	35
18	5.0	1.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	0.82	975	305	830	32	35
19	5.0	1.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	0.82	975	285	830	33	40
20	5.0	1.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	0.82	975	250	800	32	40
*21	5.0	1.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	0.82	1000	280	835	34	40
22	5.0	1.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	0.85	1000	285	780	32	30
23	5.0	1.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	0.82	1000	285	850	34	30
24	5.0	1.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	0.85	1000	280	830	33	30
*25	5.0	1.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	1.00	1000	285	770	31	25
*26	5.0	1.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	0.82	975	195	850	34	30
*27	5.0	1.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	0.82	1000	315	438	17	25
*28	5.0	1.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	0.82	1000	275	880	34	25
*29	5.0	1.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	0.82	1000	205	450	16	30
30	5.0	1.0	100.0	5.0	6.0	4.0	15.0	48.0	0.82	1000	280	810	30	35

\*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0059】通常、純粋なPZTは、1000℃の焼成温度では磁器密度が6.0g/cm<sup>3</sup>程度となり、使用できるものは得られない。しかし、本発明の圧電アクチュエータでは1000℃以下の焼成温度にもかかわらず、すべて7.7g/cm<sup>3</sup>以上の密度を有しており、緻密であった。また、本発明の試料では、いずれも焼成温度1000℃以下で緻密な焼結体が得られ、圧電歪定数 $d_{33}$ が600pm/V以上、 $T_c$ が250℃以上と大きな値が得られた。

【0060】一方、(Yb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)が置換されていない試料No. 26は $d_{33}$ が850pm/V程度と高いものの、 $T_c$ が195℃と低かった。また、(Co<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)と(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)で置換されていない試料No. 27、(Co<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)で置換されていない試料No. 28、および(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)で置換されていない試料No. 29はいずれも、 $d_{33}$ が600pm/V未満と小さく、変位量も小さかった。

【0061】さらに、副成分の量(b+c+d)が10モル%よりも少ない場合には圧電歪定数 $d_{33}$ が小さく、また、20モル%よりも多い場合にはキュリー温度が低下することが判る。また、Zr/Ti比が0.85~0.96の範囲外の場合には、圧電歪定数 $d_{33}$ が小さく

なることが判る。また、圧電歪み定数 $d_{33}$ が非常に大きいため、Zr/Ti比を変更しヤング率を大きくした場合でも、圧電歪み定数 $d_{33}$ は、600pm/V以上を確保できることが判る。

【0062】尚、本発明の試料では、内部電極の形成状態は同時焼成型積層圧電素子の研磨断面をSEMにて観察し評価したところ、内部電極の凝集は発生していないことを確認した。

【0063】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、PbZrO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>を主成分とし、少なくともPb(Yb<sub>1/2</sub>Nb<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub>、Pb(Co<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>、及びPb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>を副成分とするペロブスカイト型複合酸化物からなるため、キュリー温度を高く維持しつつ圧電歪み定数 $d_{33}$ を大きくできるとともに、焼成温度を低下させることができ、さらに積層圧電素子の発生力を大きくするために、Zr/Ti比を0.85~0.96の範囲で変化させヤング率を大きくしても、600pm/V以上の圧電歪み定数 $d_{33}$ を確保できる。

【0064】また、副成分の含有量を、全量中10~20モル%とすることにより、さらに圧電磁器の圧電歪み定数を向上させ、また高いキュリー温度を確保できる。



11

12

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の積層型圧電素子を用いた圧電アクチュエータを示す断面図である。

【図2】本発明の噴射装置を示す概念図である。

【符号の説明】

1・・・圧電磁器

3a、3b・・・内部電極

\* 5・・・積層圧電素子

7a、7b・・・外部電極

51・・・収納容器

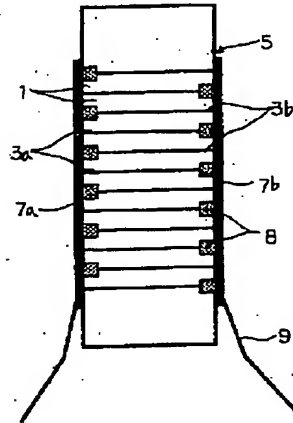
53・・・噴射孔

55・・・バルブ

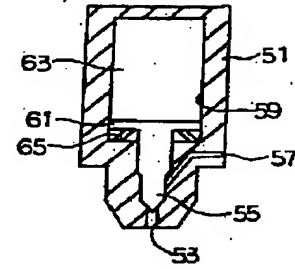
63・・・圧電アクチュエータ

\*

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H01L 41/083

41/09

41/187

識別記号

F I

H01L 41/08

41/18

キーワード (参考)

Q

U

101E

101F